

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-288862  
 (43)Date of publication of application : 28.11.1990

(51)Int.Cl. C07D213/79  
 C07D213/55  
 C07D213/63  
 C07D237/14  
 C07D237/24  
 C07D239/26  
 C07D239/28  
 C07D241/12  
 C07D241/24  
 C09K 19/34  
 C09K 19/54

(21)Application number : 01-161065  
 (22)Date of filing : 23.06.1989

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD  
 (72)Inventor : TAKEDA MAKOTO  
 SAITO MASAKI  
 WADA NORIKO  
 INUI YUKIYOSHI  
 TANIGUCHI HIROSHI  
 ISOMURA KAZUAKI  
 MARUYAMA NOBUYOSHI

## (30)Priority

Priority number : 64 13340	Priority date : 23.01.1989	Priority country : JP
64 16634	26.01.1989	JP
64 16635	26.01.1989	JP
64 35685	15.02.1989	JP
64 37827	17.02.1989	JP

## (54) NEW OPTICALLY ACTIVE COMPOUND

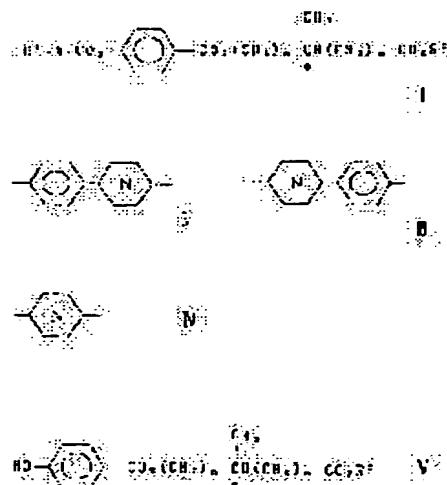
## (57)Abstract:

**NEW MATERIAL:** The compound of formula I (R1 is 6-18C alkyl or alkoxy; A is group of formula II or formula III (the group of formula IV is nitrogen containing heteroaromatic group); n is 0 or 1; m is 0 or 1; R2 is 1-12C alkyl; \*represents asymmetric C).

**EXAMPLE:** 5-(4-Hexylphenyl)-2-pyridinecarboxylic acid (R)-4-[1-(methoxycarbonyl) ethoxycarbonyl]phenyl ester.

**USE:** An electro-optical element. It has excellent physical and chemical stability, gives a ferroelectric liquid crystal as it is or as a mixture with other compound, has low temperature range of chiral smectic C phase and exhibits quick response.

**PREPARATION:** The compound of formula I can be produced by esterifying an optically active phenol compound of formula V with a carboxylic acid of formula



THIS PAGE BLANK (USPTO)

R1-A-CO<sub>2</sub>H or its acid chloride.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-288862

⑬ Int. Cl. 5

C 07 D 213/79  
213/55  
213/63

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月28日

8314-4C  
8314-4C  
8314-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全17頁)

⑮ 発明の名称 新規な光学活性化合物

⑯ 特願 平1-161065

⑰ 出願 平1(1989)6月23日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)1月23日 ⑮ 日本 (JP) ⑯ 特願 平1-13340

⑯ 発明者 武田 真 沢城県稻敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内

⑯ 発明者 斎藤 正喜 沢城県稻敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内

⑯ 発明者 和田 典子 沢城県稻敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内

⑯ 出願人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑯ 代理人 弁理士 山本 隆也

最終頁に続く

## 明細書

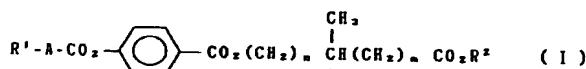
## 1. 発明の名称

新規な光学活性化合物

## 2. 特許請求の範囲

(1)

一般式 (I)



(式中、 $R'$  は炭素数6~18のアルキル基またはアルコキシ基を示す。 $-A-$  は  または  でありこの場合の  は合窒素ヘテロ芳香環を示す。 $n$  は0または1、 $m$  は0または1、 $R^2$  は炭素数1~12のアルキル基、 $z$  を付したCは不齊炭素原子を示す。) で表される光学活性化合物。

(2)

一般式 (I) で示される化合物において、

がビリジン環またはビリミジン環またはピラジン環である特許請求の範囲第1項記載の光学活性化合物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、新規な光学活性化合物に関するものである。本発明の化合物は、それ自体でまたは他の液晶化合物とブレンドして電気光学素子として使用される。

## (従来の技術)

現在、液晶表示素子はその低電圧駆動性、低消費電力性および小型、薄型化などの観点から各種の表示素子として広く使用されている。

現在のところ、実用化されているほとんどが、ネマチック液晶を用いたTN (Twisted Nematic)型の表示素子である。しかし、この表示方式は応答速度が高々数msecのオーダーで遅いといった欠点があり、最近に至って、強誘電性スマートクリ液晶を用いれば、より高速な応答が得られることがわかつてき。

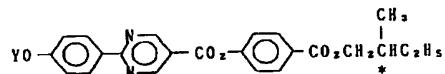
強誘電性スマートチック液晶は、1975年R.B. Meyerらにより開発された4-(4-n-デシルオキシベンジリデンアミノ)ケイ皮酸-2-メチルブチルエステル（以下、DOBAMBCと略記する）を代表例とする化合物であり、そのカイラスメクチックC相において、強誘電性を示すことを特徴とするものである（ジュルナル・ド・フィジーク（J.Physique），36，L-63（1975））。

最近、N.A. Clarkら（アブライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.），36，899（1980））によって、DOBAMBCの薄膜セルにおいて、 $\mu$ secオーダーの高速応答性が見いだされたことを契機に、強誘電性スマートチック液晶はその高速応答性を利用して液晶テレビ等のディスプレイ用のみならず、光プリンターヘッド、光ファーリエ変換素子、ライトバルブ等のオプトエレクトロニクス関連素子の素材用にも使用可能な材料として注目を集めている。

しかしながら、現在知られている強誘電性液晶では単一組成で実用に供さられるような広い温度

範囲を有するものを得ることは困難であり、数種類の材料をブレンドすることによって、カイラスマクチックC相の温度範囲を拡大する方法が用いられているが、その強誘電性液晶や適切な配合材の種類は少なく性能的にも不十分な状態にあり、実用化に至っていないのが現状である。

なお、フェニル合窒素ヘテロ芳香環カルボン酸のフェニルエステルとして次の化合物が知られている（特開昭62-149669号公報）。



（但し、Yはn-ヘキシル基、またはn-オクチル基、あるいはn-デシル基を示し、\*は付したCは不齊炭素原子を示す。）

しかしながら、前式の化合物はカイラスマクチックC相の温度範囲が極めて高く、実用上使用し難いものである。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記DOBAMBCやその後に提案されたいくつかの化合物の問題点を解決して、物理的化

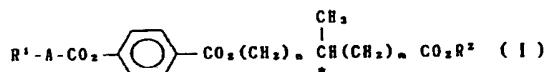
3

4

学的安定性に優れ、単独あるいは他の化合物との混合により温度範囲が低く、高速応答性に優れた化合物を提供するものである。

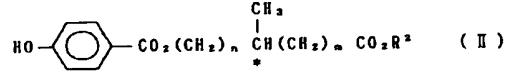
#### 〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は一般式（I）



（式中、R'は炭素数6～18のアルキル基またはアルコキシ基を示す。-A-は--または-

一般式（II）



（ここでn、m、R<sup>2</sup>、および\*を付したCは式（I）に同義である。）

で表されるカルボン酸あるいはカルボン酸の活性誘導体である酸クロリドを反応させることによって製造できる。

カルボン酸を用いるエステル化反応は、脱水剤としてジシクロヘキシルカーボジイミド（DCC）などを使用し、カルボン酸活性化触媒として、

5

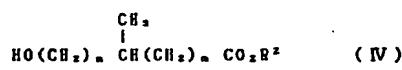
6

N,N-ジメチル-4-アミノピリジンなどを使用し、溶媒としてクロロホルム、塩化メチレンなどを使用する。反応温度は0~100°Cで、反応時間は1~24時間である。

酸クロリドを用いるエステル化反応は、脱塩化水素剤としてピリジン、トリエチルアミンなど塩基性物質を使用し、溶媒としてヘキサン、トルエン、ジエチルエーテルなどを使用する。反応温度は0~130°Cで、反応時間は1~24時間である。

一般式(II)の光学活性フェノール化合物は、p-ベンジルオキシ安息香酸あるいはp-ベンジルオキシ安息香酸クロリドを、

一般式(IV)



(ここでn、m、R<sup>2</sup>、および\*を付したCは式(I)に同義である。)

で表される光学活性アルコール化合物とエステル化反応させて後、保護基であるベンジルエーテルを水素化分解する方法などによって容易に合成す

ることができる。

一般式(III)の化合物は公知の方法により合成することができる。たとえば、がピリジン環のものはヒミヤ、ゲテロツィクリチエスキフ、ソエジニエーニイ(ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ), 888(1980)、がピリミジン環のものは特公昭55-6632号公報など、がピラジン環のものは日本化学会春期年会講演予稿集、41B06(1988)などに公知である。

前記一般式(I)で表される光学活性化合物の代表例としては、下記の①~⑥の化合物があげられる。

-A-がであり、の例としてはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環があげられる。n、mは0ま

があげられる。

ピリミジン環であるものの具体例として、

- ⑤: 2-(4-ヘキシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(S)-4-[(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ⑥: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ⑦: 2-(4-オクタデシルフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(S)-4-[(2-ドデシルオキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ⑧: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ⑨: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(S)-4-[(1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ⑩: 5-(4-オクタデシルフェニル)-2-ピリミジンカルボン酸-(S)-4-[(3-(3-

たは1である。ピリジン環であるものの具体例として、

- ①: 5-(4-ヘキシルフェニル)-2-ピリジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ②: 5-(4-ドデシルオキシフェニル)-2-ピリジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ③: 2-(4-オクタデシルフェニル)-5-ピリジンカルボン酸-(S)-4-[(2-ドデシルオキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

があげられる。

ピリダジン環であるものの具体例として、

- ④: 3-(4-(9-メチルデシル)フェニル)-6-ピリダジンカルボン酸-(S)-4-[(2-イソプロポキシカルボニル-2-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

-(メチルブトキシカルボニル)-2-メチル)  
プロポキシカルボニル)フェニルエステル  
があげられる。  
ビラジン環であるものの具体例として、  
⑩: 2-(4-(9-メチルデシルオキシ)フェニル)-5-ビラジンカルボン酸-(S)-4-[(2-(3-メチルブトキシカルボニル)-2-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル  
⑪: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸-(S)-4-[(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル  
⑫: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸-(S)-4-[(1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル  
⑬: 2-(4-トリデシルフェニル)-5-ビラジンカルボン酸-(S)-4-[(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニル

11

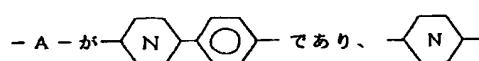
の例としてはビリジン環、ビリダジン環、ビリミジン環、ビラジン環があげられる。n, mは0または1である。

ビリジン環であるものの具体例として、  
⑭: 4-[2-(9-メチルデシルオキシ)ビリジン-5-イル]-安息香酸-(R)-4-[(2-tert-ブトキシカルボニル)-1-メチル]エトキシカルボニル]フェニルエステル  
⑮: 4-(5-オクタデシルオキシビリジン-2-イル)-安息香酸-(R)-4-[(1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル  
があげられる。

ビリダジン環であるものの具体例として、  
⑯: 4-(3-ヘキシルオキシビリダジン-6-イル)-安息香酸-(R)-4-[(1-(ドデルオキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル  
があげられる。

ビリミジン環であるものの具体例として、

エステル  
⑰: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸-(R)-4-[(2-メトキシカルボニル)-1-メチル]エトキシカルボニル]フェニルエステル  
⑱: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸-(R)-4-[(2-エトキシカルボニル)-1-メチル]エトキシカルボニル]フェニルエステル  
⑲: 2-(4-トリデシルフェニル)-5-ビラジンカルボン酸-(S)-4-[(2-メトキシカルボニル)-1-メチル]エトキジカルボニル]フェニルエステル  
⑳: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸-(S)-4-[(2-メトキシカルボニル)-2-メチル]エトキシカルボニル]フェニルエステル  
があげられる。



12

⑳: 4-(5-(9-メチルデシル)ビリミジン-2-イル)-安息香酸-(R)-4-[(2-メトキシカルボニル)-1-メチル]エトキシカルボニル]フェニルエステル  
㉑: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(R)-4-[(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル  
㉒: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-[(1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル  
㉓: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-[(1-(ブトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル  
㉔: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-[(1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

13

14

⑩ : 4 - (5 - ドデシルビリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (R) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

⑪ : 4 - (5 - ドデシルビリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (R) - 4 - [(2 - エトキシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

⑫ : 4 - (5 - ドデシルビリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (S) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 2 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

⑬ : 4 - (5 - トリデシルビリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (R) - 4 - [(1 - (メトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

⑭ : 4 - (5 - トリデシルビリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (S) - 4 - [(1 - (エトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

⑮ : 4 - (5 - トリデシルビリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (S) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 2 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

15

があげられる。

ビラジン環であるものの具体例として

⑯ : 4 - (2 - ヘキシルビラジン - 5 - イル) -  
安息香酸 - (S) - 4 - [(3 - ドデシルカルボニル - 2 - メチル) プロポキシカルボニル] フェニルエステル

があげられる。

これらの化合物の中で特に好ましいものは、

⑰ : 5 - (4 - ドデシルオキシフェニル) - 2 -  
ビリジンカルボン酸 - (R) - 4 - [(1 - (メトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

⑱ : 2 - (4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ビリミジンカルボン酸 - (R) - 4 - [(1 - (メトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

⑲ : 2 - (4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ビリミジンカルボン酸 - (R) - 4 - [(1 - (エトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

⑳ : 4 - (5 - トリデシルビリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (S) - 4 - [(1 - (ブトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

㉑ : 4 - (5 - トリデシルビリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (S) - 4 - [(1 - (イソプロポキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

㉒ : 4 - (5 - トリデシルビリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (R) - 4 - [(2 - エトキシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

㉓ : 4 - (5 - トリデシルビリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (S) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 2 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

㉔ : 4 - (2 - オクタデシルビリミジン - 5 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 2 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

16

㉕ : 2 - (4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ビラジンカルボン酸 - (S) - 4 - [(1 - (メトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

㉖ : 2 - (4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ビラジンカルボン酸 - (S) - 4 - [(1 - (エトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

㉗ : 2 - (4 - トリデシルフェニル) - 5 - ビラジンカルボン酸 - (R) - 4 - [(1 - (メトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

㉘ : 2 - (4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ビラジンカルボン酸 - (R) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

㉙ : 2 - (4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ビラジンカルボン酸 - (R) - 4 - [(2 - エトキシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

17

18

⑩ : 2 - (4 - トライデシルフェニル) - 5 - ピラジンカルボン酸 - (R) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

⑪ : 2 - (4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 - ピラジンカルボン酸 - (S) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 2 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

⑫ : 4 - (5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (R) - 4 - [(1 - (メトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

⑬ : 4 - (5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(1 - (エトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

⑭ : 4 - (5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(1 - (ブトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

19

⑮ : 4 - (5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(1 - (イソプロポキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

⑯ : 4 - (5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

⑰ : 4 - (5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(2 - エトキシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

⑱ : 4 - (5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 2 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

⑲ : 4 - (5 - トライデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (R) - 4 - [(1 - (メトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

20

⑳ : 4 - (5 - トライデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(1 - (エトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

㉑ : 4 - (5 - トライデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(1 - (ブトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

㉒ : 4 - (5 - トライデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(1 - (イソプロポキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

㉓ : 4 - (5 - トライデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (R) - 4 - [(2 - エトキシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

㉔ : 4 - (5 - トライデシルピリミジン - 2 - イル) - 安息香酸 - (S) - 4 - [(2 - メトキシカルボニル - 2 - メチル) エトキシカルボニル] フェニルエステル

21

である。

## 〔実施例〕

以下実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の相転移温度の測定と相の同定は、DSC測定と偏光顕微鏡観察により実施した。Cry は結晶相、Sc<sup>+</sup> はカイラルスマックC相、Sa はスマックA相、Ch はコレステリック相、Iso は等方相を表し、X<sup>l</sup> (l は自然数) は帰属不明の相を表す。

## 実施例1.

5 - (4 - ドデシルオキシフェニル) - 2 - ピリジンカルボン酸 - (R) - 4 - [(1 - (メトキシカルボニル) エトキシカルボニル) フェニルエステル

(イ) (R) - 4 - ベンジルオキシ安息香酸 - 1 - (メトキシカルボニル) エチルの製造

200 ml 丸底フラスコに 4 - ベンジルオキシ安息香酸 4.57 g (20.0 mmol) および (R) - 乳酸メチル 2.29 g (22.0 mmol) および N,N-ジメチル - 4 - アミノピリジン 0.24 g (2.0 mmol) お

22

および塩化メチレン 50 mLを入れ、25°Cでかくはんした。この混合物にジシクロヘキシルカーボジイミド 4.54 g (22.0 mmol)を入れ、25°Cで20時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、50 mLの水での洗浄を3回行い、次に50 mLの5%酢酸水溶液での洗浄を3回行い、再び50 mLの水での洗浄を3回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶剤：クロロホルム）により目的物 4.52 g (14.4 mmol)を得た。収率は 7.2% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
1.60(3H,d), 3.77(3H,s), 5.10(2H,s), 5.27(1H,q), 6.97(2H,d), 7.37(5H,m), 8.00(2H,d)  
IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3100~2850, 1760, 1720, 1610, 1510, 1460, 1330, 1260, 1120, 850, 780, 740, 700  
(ロ) (R)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)エチルの製造

23

エチル 9.87 mg (0.44 mmol) および 5-(4-ドデシルオキシフェニル)-2-ビリジンカルボン酸 15.34 mg (0.40 mmol) および N,N-ジメチル-4-アミノビリジン 4.9 mg (0.04 mmol) および 塩化メチレン 5 mL を入れ、25°Cでかくはんした。この混合物にジシクロヘキシルカーボジイミド 9.08 mg (0.44 mmol) を入れ、25°Cで18時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、5 mLの水での洗浄を3回行い、次に5 mLの5%酢酸水溶液での洗浄を3回行い、再び5 mLの水での洗浄を3回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶剤：クロロホルム）により精製し、さらにヘキサンから再結晶により目的物 28.9 mg (0.049 mmol)を得た。収率は、用いた 5-(4-ドデシルオキシフェニル)-2-ビリジンカルボン酸基準で 1.2% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
0.88(3H,t), 1.18~1.42(16H,m), 1.48(2H,s), 1.64(3H,d), 1.83(2H,m), 3.79(3H,s), 4.03

水素供給ガスビュレットを備えた 100 mL 丸底フラスコに、(イ) で得た (R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)エチル 3.14 g (10.0 mmol) および 5%Pdカーボン 0.5 g および 酢酸 20 mL を入れ、水素雰囲気下 25°Cで5時間反応させた。

反応終了後固体を濾去し、減圧で有機溶剤を除去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶剤：クロロホルム）により目的物 1.80 g (8.0 mmol) を得た。収率は 8.0% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
1.63(3H,d), 3.78(3H,s), 5.30(1H,q), 6.80(2H,d), 7.90(2H,d)

IR NaCl 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3380, 3030, 2990, 2950, 1760, 1715, 1610, 1595, 1515, 1450, 1270, 850, 815, 775, 700

#### (ハ) 目的物の製造

50 mL 丸底フラスコに (ロ) で得た (R)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)

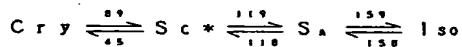
24

(2H,t), 5.36(1H,q), 7.05(2H,d), 7.39(2H,d), 7.61(2H,d), 8.05(1H,dd), 8.19(2H,d), 8.31(1H,d), 9.03(1H,d)

IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
2980, 2850, 2800, 1740, 1710, 1595, 1260, 1070, 825, 775, 755, 730, 710, 680

相転移温度 (°C) DSC 測定

偏光顕微鏡観察



#### 実施例 2.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリジンカルボン酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

50 mL 丸底フラスコに実施例 1 の (ロ) で得た (R)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)エチル 9.87 mg (0.44 mmol) および 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-

25

26

リミジンカルボン酸 149.0 mg (0.40 mmol) および N,N-ジメチル-4-アミノピリジン 4.9 mg (0.040 mmol) および塩化メチレン 5 mL を入れ、25°C でかくはんした。この混合物にジシタロヘキシルカーボジミド 9.08 mg (0.44 mmol) を入れ、25°C で 18 時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、5 mL の水での洗浄を 3 回行い、次に 5 mL の 5% 酢酸水溶液での洗浄を 3 回行い、再び 5 mL の水での洗浄を 3 回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶剤: クロロホルム) により精製し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物 141.6 mg (0.25 mmol) を得た。収率は、用いた 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸基準で 61% であった。

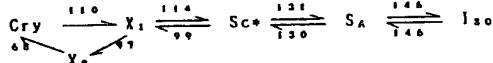
<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
0.88 (3H, t), 1.20 ~ 1.45 (16H, m), 1.52 (2H, m),  
1.65 (3H, d), 1.83 (2H, m), 3.79 (3H, s), 4.06  
(2H, t), 5.37 (1H, q), 7.03 (2H, d), 7.37 (2H, d),

27

8.20 (2H, d), 8.52 (2H, d), 9.41 (2H, s)  
IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3000 ~ 2750, 1750, 1720, 1610, 1580,  
1430, 1270, 1095, 855, 800, 770

相転移温度 (°C) DSC 測定

偏光顕微鏡観察



## 実施例 3.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(S)-4-[1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

実施例 1において、(イ)での(R)-乳酸メチルの代わりに(S)-乳酸エチルを使用して、実施例 1 の(イ)と同様に実施して、(S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(エトキシカルボニル)エチルを得た。収率は 79% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
1.26 (3H, t), 1.60 (3H, d), 4.21 (2H, q), 5.11

28

(2H, s), 5.26 (1H, q), 6.96 (2H, d), 7.37 (5H, m),  
8.01 (2H, d)

IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3050 ~ 2850, 1740, 1705, 1590, 1495,  
1250, 1205, 1090, 850, 830, 760, 725,  
685, 650

得られた (S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(エトキシカルボニル)エチル 1.0 mmol を使用して、実施例 1 の(ロ)と同様に実施して、(S)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(エトキシカルボニル)エチルを得た。収率は 83% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
1.30 (3H, t), 1.62 (3H, d), 4.23 (2H, q), 5.29  
(1H, q), 6.82 (2H, d), 7.93 (2H, d)

IR NaCl 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3380, 2990, 2950, 1750, 1740, 1720,  
1610, 1595, 1515, 1275, 1220, 850,  
815, 770, 750, 700

得られた (S)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(エトキシカルボニル)エチル 0.44 mmol を使用

して、実施例 1 の(ハ)と同様に実施して、2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(S)-4-[1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステルを得た。収率は、用いた 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸基準で 69% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
0.88 (3H, t), 1.20 ~ 1.45 (19H, m), 1.52 (2H, m),  
1.65 (3H, d), 1.83 (2H, m), 4.06 (2H, t),  
4.25 (2H, q), 5.34 (1H, q), 7.03 (2H, d), 7.36  
(2H, d), 8.20 (2H, d), 8.52 (2H, d), 9.41 (2H, s)

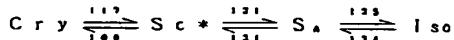
IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3000 ~ 2750, 1755, 1715, 1600, 1570,  
1425, 1380, 1250, 1200, 865, 840,  
790, 760, 750

相転移温度 (°C) DSC 測定

偏光顕微鏡観察

29

30



## 実施例4.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン酸-(S)-4-[(1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

実施例1において、(イ)での(B)-乳酸メチルの代わりに(S)-乳酸イソプロピルを使用して、実施例1の(イ)と同様に実施して、(S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(イソプロポキシカルボニル)エチルを得た。収率は48%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
1.22(3H,d), 1.25(3H,d), 1.60(3H,d), 5.06  
(1H,m), 5.11(2H,s), 5.27(1H,q), 6.97(2H,d),  
7.37(5H,m), 8.01(2H,d)

IR NaCl, 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3050~2850, 1760, 1720, 1610, 1510, 1455,  
1330, 1260, 1120, 855, 780, 745, 705

得られた(S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1

3 1

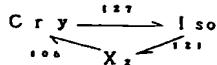
酸基準で64%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
0.88(3H,t), 1.20~2.00(29H,m), 1.63(3H,d),  
4.03(2H,t), 5.07(1H,m), 5.25(1H,q), 6.97  
(2H,d), 7.30(2H,d), 8.13(2H,d), 8.47(2H,d),  
9.33(2H,s)

IR KBr, disk, 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3000~2750, 1750, 1720, 1605, 1575, 1500,  
1430, 1250, 1205, 1155, 1085, 1015, 870,  
840, 795, 765, 750

相転移温度 [°C] DSC測定

偏光顕微鏡観察



## 実施例5.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

50mL丸底フラスコに実施例1の(ロ)で得

3 3

-(イソプロポキシカルボニル)エチル1.0mmolを使用して、実施例1の(ロ)と同様に実施して、(S)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(イソプロポキシカルボニル)エチルを得た。収率は81%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
1.23(3H,d), 1.26(3H,d), 1.60(3H,d), 5.07  
(1H,m), 5.22(1H,q), 6.75(2H,d), 7.87(2H,d)  
IR KBr, disk, 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3380, 3030, 2950, 1760, 1700, 1600,  
1580, 1505, 1450, 1380, 1265, 1230,  
1085, 840, 765, 750, 685

得られた(S)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(イソプロポキシカルボニル)エチル0.44mmolを使用して、実施例1の(ハ)と同様に実施して、2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン酸-(S)-4-[(1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを得た。収率は、用いた2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン

3 2

た(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)エチル86.3mg(0.39mmol)および2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸134.6mg(0.35mmol)およびN,N-ジメチル-4-アミノビリジン4.3mg(0.035mmol)および塩化メチレン5mLを入れ、25°Cでかくはんした。この混合物にジシクロヘキシルカーボジイミド79.4mg(0.39mmol)を入れ、25°Cで18時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、5mLの水での洗浄を3回行い、次に5mLの5%酢酸水溶液での洗浄を3回行い、再び5mLの水での洗浄を3回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶剤:クロロホルム)により精製し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物27.6mg(0.047mmol)を得た。収率は、用いた2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸基準で13%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]

3 4

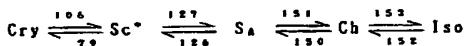
0.88(3H, t), 1.20 ~ 1.40(18H, m), 1.49(3H, m),  
1.65(3H, d), 1.83(2H, m), 3.79(3H, s), 4.05  
(2H, t), 5.36(1H, q), 7.06(2H, d), 7.40(2H, d),  
8.13(2H, d), 8.21(2H, d), 9.16(1H, s), 9.41  
(1H, s)

IR KB r disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3070, 2930, 2860, 1755, 1736, 1608, 1270,  
1185, 1095, 895, 840, 800, 760

MS FAB法 m/e (相対強度)  
591(40, MH<sup>+</sup>), 590(10, M<sup>+</sup>), 487(10), 367(100)

相転移温度 (°C) DSC測定

偏光顕微鏡観察



#### 実施例 6.

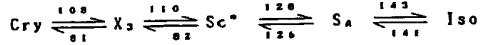
2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(S)-4-(1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを得た。

実施例 3において、実施例 1の(ロ)と同様に実施して得られた(S)-4-ヒドロキシ安息香酸-

3 5

367(100)

相転移温度 (°C) DSC測定  
偏光顕微鏡観察



#### 実施例 7.

2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを得た。

実施例 1において、(ハ)での2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸の代わりに2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを得た。収率は、用いた2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカルボン酸基準で12%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm]

1-(エトキシカルボニル)エチル0.39mmolを使用して、実施例 1の(ハ)と同様に実施して、2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(S)-4-(1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを得た。収率は、用いた2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸基準で30%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm]  
0.88(3H, t), 1.20 ~ 1.40(18H, m), 1.49(2H, m),  
1.65(3H, d), 1.82(2H, m), 4.06(2H, t), 4.25  
(2H, q), 5.34(1H, q), 7.06(2H, d), 7.40(2H, d),  
8.13(2H, d), 8.21(2H, d), 9.16(1H, s), 9.41  
(1H, s)

IR KB r disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3070, 2930, 2860, 1765, 1755, 1733, 1610, 1510, 1470, 1270, 1190, 1100, 895, 840, 800, 755

MS FAB法 m/e (相対強度)  
605(60, MH<sup>+</sup>), 604(20, M<sup>+</sup>), 487(15),

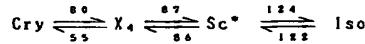
3 6

0.88(3H, t), 1.20 ~ 1.45(20H, m), 1.65(3H, d),  
1.65(2H, m), 2.71(2H, t), 3.79(3H, s), 5.37  
(1H, q), 7.39(2H, d), 7.40(2H, d), 8.07(2H, d),  
8.21(2H, d), 9.21(1H, s), 9.46(1H, s)

IR KB r disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3080, 2930, 2860, 1750, 1720, 1605, 1525, 1510, 1475, 1420, 1275, 1170, 1110, 835, 795, 770, 720, 695

MS FAB法 m/e (相対強度)  
589(75, MH<sup>+</sup>), 588(10, M<sup>+</sup>), 485(40), 365(100)

相転移温度 (°C) DSC測定  
偏光顕微鏡観察



#### 実施例 8.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを得た。

3 7

3 8

(イ) (R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エチルの製造

200 ml 丸底フラスコに4-ベンジルオキシ安息香酸6.85g (3.00mmol) および(R)-3-ヒドロキシ醋酸メチル3.90g (3.30mmol) およびN,N-ジメチル-4-アミノビリジン0.37g (3.0mmol) および塩化メチレン75mlを入れ、25°Cでかくはんした。この混合物にジシクロヘキシリカーボジミド6.81g (3.30mmol)を入れ、25°Cで20時間反応させた。

反応終了後、固体を滤去し、5.0 mlの水での洗浄を3回行い、次に50 mlの5%酢酸水溶液での洗浄を3回行い、再び50 mlの水での洗浄を3回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶剤:クロロホルム)により目的物1.94g (5.9mmol)を得た。収率は20%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
1.37(3H,d), 2.67(2H,m), 3.60(3H,s), 5.03

3 9

1.43(3H,d), 2.65(1H,dd), 2.80(1H,dd), 3.69(3H,s), 5.50(1H,m), 6.85(2H,d), 7.88(2H,d)

IR NaCl 波数 [cm<sup>-1</sup>]  
3380, 3040, 3000, 2960, 1740, 1720, 1610, 1595, 1515, 1440, 1280, 1010, 930, 850, 775, 700

## (ハ) 目的物の製造

50 ml 丸底フラスコに2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸126.9mg (0.33mmol) と塩化チオニル431.9mg (3.63mmol) を入れ、2時間還流した。反応後過剰の塩化チオニルを減圧留去した。残留物に、エーテル2 mlとビリジン78.3mg (0.99mmol) と(ロ)で得た(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エチル86.5mg (0.36mmol) を入れ、25°Cで19時間反応させた。

反応終了後、塩化メチレン10 mlを入れ、25 mlの水での洗浄を2回行い、次に25 ml

(2H,s), 5.42(1H,m), 6.90(2H,d), 7.30(5H,s), 7.87(2H,d)

IR NaCl 波数 [cm<sup>-1</sup>]  
3080, 3040, 2990, 2950, 1740, 1715, 1610, 1585, 1515, 1460, 1255, 1170, 915, 850, 770, 740, 700

(ロ) (R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エチルの製造

水素供給ガスピュレットを備えた100 ml 丸底フラスコに、(イ)で得た(R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エチル1.94g (5.9mmol) および5%Pdカーボン0.3g および酢酸12mlを入れ、水素雰囲気下25°Cで5時間反応させた。

反応終了後固体を滤去し、減圧で有機溶剤を除去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶剤:クロロホルム)により目的物1.05g (4.6mmol)を得た。収率は78%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]

4 0

の0.5規定塩酸での洗浄を2回行い、さらに25 mlの0.5規定水酸化ナトリウム水溶液での洗浄を2回行った。その後、再び25 mlの水での洗浄を2回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶剤:塩化メチレン/ジエチルエーテル=20/1)により精製し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物37.6mg (0.062mmol)を得た。収率は、用いた2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸基準で19%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
0.83(3H,t), 1.27(16H,m), 1.46(5H,m), 1.84(2H,m), 2.66(1H,dd), 2.82(1H,dd), 3.70(3H,s), 4.06(2H,t), 5.53(1H,m), 7.06(2H,d), 7.37(2H,d), 8.12(2H,d), 8.13(2H,d), 9.16(1H,s), 9.41(1H,s)

IR KBr disk 波数 [cm<sup>-1</sup>]  
3100, 2950, 2880, 1760, 1740, 1720, 1615, 1590, 1570, 1530, 1510, 1480, 1280, 1170, 1100, 890, 850, 805, 780

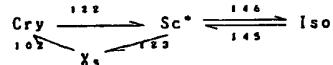
4 1

—839—

4 2

760, 725, 695, 660, 635  
 M S F A B 法  $m/e$  (相対強度)  
 605(80, MH<sup>+</sup>), 604(20, M<sup>+</sup>), 487(25),  
 367(100)

相転移温度 (°C) D S C 測定  
 偏光顕微鏡観察



## 実施例 9.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-((2-エトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

実施例 8において、(イ)での(R)-3-ヒドロキシ酸メチルの代わりに(R)-3-ヒドロキシ酸エチルを使用して、実施例 8 の (イ) と同様に実施して、(R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エチルを得た。収率は 19 % であった。

4 3

3370, 3050, 3000, 2950, 1740, 1715,  
 1610, 1595, 1520, 1280, 1170, 1100,  
 855, 775, 700

得られた(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エチル 0.36 mmol を使用して、実施例 8 の (ハ) と同様に実施して、2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-((2-エトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを得た。収率は、用いた2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸基準で 22 % であった。

<sup>1</sup>H-N M R     C D C  $\ell$ ,  $\delta$  [ppm]  
 0.88(3H, t), 1.20 ~ 1.45(19H, m), 1.45 ~ 1.60  
 (5H, m), 1.83(2H, m), 2.65(1H, dd), 2.80  
 (1H, dd), 4.06(2H, t), 4.15(2H, q), 5.54  
 (1H, m), 7.06(2H, d), 7.37(2H, d), 8.12(2H, d),  
 8.14(2H, d), 9.16(1H, s), 9.41(1H, s)  
 I R     K B r     disk     波数 [cm<sup>-1</sup>]  
 3100, 3070, 2920, 2850, 1750, 1735,

<sup>1</sup>H-N M R     C D C  $\ell$ ,  $\delta$  [ppm]  
 1.23(3H, t), 1.45(3H, d), 2.70(2H, m), 4.13  
 (2H, q), 5.13(2H, s), 5.50(1H, m), 6.97(2H, d),  
 7.43(5H, s), 7.97(2H, d)

I R     K B r     disk     波数 [cm<sup>-1</sup>]  
 3080, 3040, 2990, 2950, 1740, 1715,  
 1610, 1580, 1510, 1255, 920, 850,  
 770, 740, 700

M S     F A S 法  $m/e$  (相対強度)  
 343(40, MH<sup>+</sup>), 342(15, M<sup>+</sup>), 211(100)

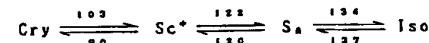
得られた(R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エチル 5.6 mmol を使用して、実施例 8 の (ロ) と同様に実施して、(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エチルを得た。収率は 71 % であった。

<sup>1</sup>H-N M R     C D C  $\ell$ ,  $\delta$  [ppm]  
 1.21(3H, t), 1.42(2H, d), 2.67(2H, m), 4.13  
 (2H, q), 5.48(1H, m), 6.83(2H, d), 7.90(2H, d)  
 I R     N a C  $\ell$      波数 [cm<sup>-1</sup>]

4 4

1710, 1605, 1580, 1560, 1520, 1470,  
 1270, 1165, 1090, 920, 885, 840, 795,  
 775, 755, 720, 690

M S     E I 法  $m/e$  (相対強度)  
 618(10, M<sup>+</sup>), 367(100)  
 相転移温度 (°C) D S C 測定  
 偏光顕微鏡観察



## 実施例 10.

2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-((2-メトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

5.0 mL 丸底フラスコに実施例 8 の (ロ) で得た(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エチル 6.55 mg (0.28 mmol) および 2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカルボン酸 9.56 mg (0.25 mmol) および N,N-ジメチル-4-アミノピリジン 3.1 mg

4 5

4 6

(0.025 mmol) および塩化メチレン 20 mLを入れ、25°Cでかくはんした。この混合物にジシクロヘキシルカーボジイミド 5.67 mg (0.28 mmol) を入れ、25°Cで18時間反応させた。

反応終了後、固体を滤去し、10 mLの水で洗净を3回行い、次に10 mLの5%酢酸水溶液での洗净を3回行い、再び10 mLの水での洗净を3回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶剤：塩化メチレン/ジエチルエーテル = 20/1）により精製し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物 1.76 mg (0.029 mmol) を得た。收率は、用いた 2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカルボン酸基準で 12% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
0.88(3H, t), 1.20 ~ 1.45(20H, m), 1.48  
(3H, d), 1.64(2H, m), 2.66(2H, dd), 2.71  
(2H, t), 2.82(2H, dd), 3.69(3H, s), 5.53  
(1H, s), 7.39(2H, d), 7.40(2H, d), 8.07(2H, d),  
8.21(2H, d), 9.21(1H, s), 9.46(1H, s)

47

32.0 g (26.9 mmol) を入れ、2時間還流した。反応後過剰の塩化チオニルを減圧留去した。残留物に、ジエチルエーテル 40 mL とビリジン 3.05 g (38.5 mmol) と (S)-3-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸-メチル 4.55 g (38.5 mmol) を入れ、25°Cで19時間反応させた。

反応終了後、ジエチルエーテル 50 mL を入れ、50 mL の水での洗净を1回行い、次に 50 mL の 2 規定硫酸水溶液での洗净を1回行い、さらに 50 mL の 0.5 規定水酸化ナトリウム水溶液での洗净を1回行った。その後、再び 50 mL の水での洗净を1回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルム）により目的物 9.92 g (30.2 mmol) を得た。收率は、86% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]  
1.25(3H, d), 2.90(1H, m), 3.68(3H, s), 4.40  
(2H, d), 5.06(2H, s), 6.92(2H, d), 7.34(5H, m),  
7.88(2H, d),

IR NaCl 波数 [cm<sup>-1</sup>]

IR KBr disk 波数 [cm<sup>-1</sup>]  
3080, 2960, 2930, 2860, 1760, 1740,  
1720, 1610, 1580, 1565, 1510, 1470,  
1280, 1095, 930, 890, 840, 795, 780,  
760, 720, 690

MS E I 法 m/e (相対強度)  
602(10, M<sup>+</sup>), 365(100)

相転移温度 (°C) DSC 測定  
偏光顕微鏡観察



実施例 11.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸- (S)-4-((2-メトキシカルボニル-2-メチル)エトキシカルボニル)フェニルエスチル

(イ) (S)-4-ベンジルオキシ安息香酸- (2-メトキシカルボニル-2-メチル)エチルの製法  
200 mL 丸底フラスコに 4-ベンジルオキシ安息香酸 7.99 g (35.0 mmol) と塩化チオニル

48

3080, 3040, 2990, 2960, 2890, 1740,  
1720, 1610, 1580, 1510, 1455, 1255,  
1170, 1105, 1010, 910, 850, 820, 770,  
740, 700

MS E I 法 m/e (相対強度)  
328(3, M<sup>+</sup>), 297(0.5), 211(4), 91(100)  
(ロ) (S)-4-ヒドロキシ安息香酸- (2-メトキシカルボニル-2-メチル)エチルの製造

水素供給ガスビュレットを備えた 100 mL 丸底フラスコに、(イ) で得た (S)-4-ベンジルオキシ安息香酸- (2-メトキシカルボニル-2-メチル)エチル 9.90 g (30.0 mmol) および 5%Pd カーボン 1.5 g および酢酸 60 mL を入れ、水素雰囲気下 25°C で 5 時間反応させた。

反応終了後固体を滤去し、減圧で有機溶剤を除去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルム/酢酸エチル = 5/1）により目的物 5.54 g (23.3 mmol) を得た。收率は 78% であった。

50

<sup>1</sup>H-NMR      CDC<sub>6</sub>D<sub>6</sub>      δ (ppm)  
 1.30 (3H, d) , 2.97 (1H, m) , 3.73 (3H, s) , 4.43  
 (2H, d) , 6.90 (2H, d) , 7.87 (2H, d) ,  
 I R      NaCl<sub>2</sub>      波数 (cm<sup>-1</sup>)  
 3380 , 3080 , 3040 , 2990 , 2960 , 1740 ,  
 1715 , 1610 , 1595 , 1515 , 1440 , 1280 ,  
 1220 , 990 , 940 , 910 , 855 , 770 , 700  
 M S      E I 法      m / e (相对强度)  
 238 (20, M<sup>+</sup>) , 138 (80) , 121 (100)

(ハ) 目的物の製造

5.0 ml 丸底フラスコに 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸 126.9 mg (0.33 mmol) と 塩化チオニル 2.4 g (2.0 mmol) を入れ、2時間還流した。反応後過剰の塩化チオニルを減圧留去した。残留物に、トルエン 3 ml と ピリジン 7.83 mg (0.99 mmol) と (ロ) で得た (S)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エチル 8.26 mg (0.35 mmol) を入れ、25°Cで19時間反応させた。

5 1

1610, 1560, 1520, 1470, 1280, 920, 885,  
 840, 820, 800, 775, 760, 720, 690, 630  
 M S      E I 法      m / e ( 相對強度 )  
 604(5, M<sup>+</sup>), 367(60), 121(100)  
 相軸移溫度      (°C)      D S C 測定

偏光顯微鏡觀察

### 实施例 1 2 .

4-(5-ドデシルビリジン-2-イル)-安息香酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

5.0 ml 丸底フラスコに実施例1の(口)で得た(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)エチル 8.6.3 mg (0.39 mmol) および 4-(5-ドデシルピリミジン-2-イル)安息香酸 12.8.9 mg (0.35 mmol) および N,N-ジメチル-4-アミノピリジン 4.3 mg (0.035 mmol) および 塩化メチレン 20 ml を入れ、25°C でかくはんした。この混合物にジシロクヘキシルカーボン酸メチル 1.0 ml を加え、かくはんした。

反応終了後、塩化メチレン 10 ml を入れ、25 ml の水での洗浄を 2 回行い、次に 25 ml の 0.5 規定塩酸での清浄を 2 回行い、さらに 25 ml の 0.5 規定水酸化ナトリウム水溶液での洗浄を 1 回行った。その後、再び 25 ml の水での洗浄を 2 回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン / ジエチルエーテル = 20 / 1）により精製し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物 39.6 mg (0.065 mmol) を得た。収率は、用いた 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸基準で 20 % であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCℓ<sub>3</sub> δ [ppm]  
 0.88(3H, t), 1.15 ~ 1.45(19H, m), 1.49  
 (2H, m), 1.83(2H, m), 2.97(1H, m), 3.74(3H, s),  
 4.06(2H, t), 4.48(2H, m), 7.06(2H, d), 7.38  
 (2H, d), 8.12(2H, d), 8.12(2H, d), 9.16(1H, s),  
 9.41(1H, s)

IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)

5 2

ボジイミド 9.4 mg (0.39 mmol) を入れ、25°Cで18時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、5 ml の水で洗浄を 3 回行い、次に 5 ml の 5% 酢酸水溶液での洗浄を 3 回行い、再び 5 ml の水での洗浄を 3 回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶剤：塩化メチレン／ジエチルエーテル = 20/1）により精製し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物 9.00 mg (0.16 mmol) を得た。収率は、用いた 4-(5-デシルピリミジン-2-イル) 安息香酸基準で 45% であった。

<sup>1</sup> H-NMR	CDC <sub>6</sub>	δ [ppm]
0.88(3H, t)	~1.26	~1.40(18H, m)
1.70(5H, m)	~2.67(2H, t)	~3.79(3H, s)
(1H, q)	~7.36(2H, d)	~8.19(2H, d)
8.59(2H, d)	~8.69(2H, s)	~8.32(2H, d)

I R	K B r	disk	波数 (cm <sup>-1</sup> )
3000 ~ 2850	~1735	~1720	~1605, 1595
1430	~1270	~1080	~890, 870, 810, 770

5 3

5 4

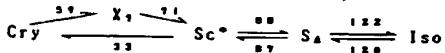
750, 700

M S E I 法 m/e (相対強度)

574 (3, M<sup>+</sup>), 474 (30), 351 (100)

相転移温度 (°C) D S C 測定

偏光顕微鏡観察



実施例 13.

4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-(1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

実施例 4において、実施例 1の(ロ)と同様に実施して得られた(S)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(イソプロポキシカルボニル)エチル 0.36 mmol を使用して、実施例 1の(ハ)と同様に実施して、4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-(1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを得た。収率は、用いた4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)安息香酸基準で 41 % であ

55

代わりに(S)-乳酸ブチルを使用して、実施例 1の(イ)と同様に実施して、(S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(ブトキシカルボニル)エチルを得た。収率は 79 % であった。

得られた(S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(ブトキシカルボニル)エチルを使用して、実施例 1の(ロ)と同様に実施して、(S)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(ブトキシカルボニル)エチルを得た。収率は 84 % であった。

<sup>1</sup>H-N M R C D C  $\delta$  [ppm] 0.80~1.65 (10H, m), 4.18 (2H, t), 5.28 (1H, q), 6.75 (2H, d), 7.92 (2H, d),

I R NaC  $\delta$  波数 (cm<sup>-1</sup>)

3300, 3000~2900, 1720, 1605, 1280, 1220, 1170, 850, 780

得られた(S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(ブトキシカルボニル)エチルを使用して、実施例 1の(ハ)と同様に実施して、4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)安息香酸-(S)-4-(1-(ブトキシカルボニル)エトキシカルボ

った。

<sup>1</sup>H-N M R C D C  $\delta$  [ppm]

0.88 (3H, t), 1.25~1.35 (24H, m), 1.62~1.70 (5H, m), 2.66 (2H, t), 5.10 (1H, m), 5.29 (1H, q), 7.36 (2H, d), 8.19 (2H, d), 8.32 (2H, d), 8.59 (2H, d), 8.69 (2H, s)

I R K B r disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)

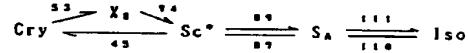
3000~2870, 1740, 1730, 1605, 1580, 1430, 1280, 1080, 900, 870, 760

M S F A B 法 m/e (相対強度)

603 (30, M<sup>+</sup>), 471 (20), 351 (100)

相転移温度 (°C) D S C 測定

偏光顕微鏡観察



実施例 14.

4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-(1-(ブトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを得た。

実施例 1において、(イ)での(R)-乳酸メチルの

56

ニル)フェニルエステルを得た。収率は、用いた4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸基準で 69 % であった。

<sup>1</sup>H-N M R C D C  $\delta$  [ppm]

0.86~0.95 (6H, m), 1.26~1.43 (20H, m), 1.61~1.70 (7H, m), 2.67 (2H, d), 4.19 (2H, m), 5.34 (1H, q), 7.36 (2H, d), 8.19 (2H, d), 8.32 (2H, d), 8.59 (2H, d), 8.69 (2H, s)

I R K B r disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)

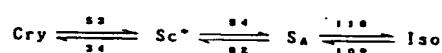
2980~2860, 1760, 1740, 1720, 1610, 1590, 1440, 1260, 1210, 900, 880, 760

M S E I 法 m/e (相対強度)

616 (3, M<sup>+</sup>), 471 (10), 351 (100)

相転移温度 (°C) D S C 測定

偏光顕微鏡観察



実施例 15.

4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(R)-4-(1-エトキシカルボニル)

57

58

ルー-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

実施例9において、実施例1の(ロ)と同様に実施して得られた(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エチルを使用して、実施例1の(ハ)と同様に実施して、4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-[(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステルを得た。収率は、用いた4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)安息香酸基準で39%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm]  
0.88(3H,d), 1.21~1.35(23H,m), 1.45(3H,d),  
1.68(2H,m), 2.62~2.83(4H,m), 4.15(2H,q),  
(1H,m), 7.33(2H,d), 8.12(2H,d), 8.31(2H,d),  
8.58(2H,d), 8.69(2H,s)  
IR KBr disk 波数 [cm<sup>-1</sup>]  
2950~2800, 1720, 1700, 1600, 1570,  
1430, 1250, 1110, 860, 790, 740

## 59

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm]  
0.88(3H,t), 1.26~1.35(23H,m), 1.68(2H,m),  
2.67(2H,t), 2.97(1H,m), 3.74(3H,s), 4.47  
(2H,m), 7.34(2H,d), 8.11(2H,d), 8.31(2H,d),  
8.58(2H,d), 8.69(2H,s)

IR KBr disk 波数 [cm<sup>-1</sup>]  
290~2800, 1730, 1600, 1430, 1250,  
1080, 870, 750

MS FAB法 m/e (相対強度)  
603(40, MH<sup>+</sup>), 485(14), 365(100)  
相転移温度 (°C) DSC測定  
偏光顕微鏡観察



## 実施例17.

実施例1で得た5-(4-ドデシルオキシフェニル)-2-ビリミジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを、ポリイミドを配向膜としITO(Indium Tin Oxide)膜を電極として設けた

MS E I法 m/e (相対強度)

616(0.2, M<sup>+</sup>), 485(3), 365(100)

相転移温度 (°C) DSC測定

偏光顕微鏡観察



## 実施例16.

4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-[(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

実施例11の(ロ)で得た(S)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エチルを使用して、実施例1の(ハ)と同様に実施して、4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-[(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステルを得た。収率は、用いた4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸基準で59%であった。

## 60

セル厚約4μmの液晶セルに封入し、電界と磁界により配向させて均一なモノドメインのカイラスメクチックC相を得た。交流電界をかけ、透過光強度が電界の変化に追随できなくなる周波数を測定し、その逆数より応答時間を求めた。7.5°C、7.0Vにて、200μsの高速応答性が得られた。

## 実施例18.

実施例2で得た2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステルを、ポリイミドを配向膜としITO(Indium Tin Oxide)膜を電極として設けたセル厚約4μmの液晶セルに封入し、電界と磁界により配向させて均一なモノドメインのカイラスメクチックC相を得た。交流電界をかけ、透過光強度が電界の変化に追随できなくなる周波数を測定し、その逆数より応答時間を求めた。122°C、7.5Vにて、25μsの高速応答性が得られた。

特許出願人 三菱油化株式会社

## 第1頁の続き

⑥Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 07 D 237/14		6529-4C
237/24		6529-4C
239/26		6529-4C
239/28		6529-4C
241/12		6529-4C
241/24		6529-4C
C 09 K 19/34		6761-4H
19/54	B	6761-4H

優先権主張 ②平1(1989)1月26日③日本(JP)④特願 平1-16634  
 ②平1(1989)1月26日③日本(JP)④特願 平1-16635  
 ②平1(1989)2月15日③日本(JP)④特願 平1-35685  
 ②平1(1989)2月17日③日本(JP)④特願 平1-37827

⑦発明者 乾 至 良 次城県稻敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内  
 ⑦発明者 谷 口 宏 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1 九州大学工学部内  
 ⑦発明者 磯 村 計 明 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1 九州大学工学部内  
 ⑦発明者 丸 山 信 義 東京都調布市調布ヶ丘1-5-1 電気通信大学電気通信学部内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**